

Espectroscopia electrónica de compuestos $MM'(CO)_{10}$ ($M, M'=Mn, Cr, Tc, Mo, Re, W$) mediante técnicas TD-DFT

Pere Vilarrubias*

Departament d'Ensenyament, Generalitat de Catalunya, Plaça Pompeu Fabra 1,
17002 Girona, Spain

Electron spectroscopy compounds $MM'(CO)_{10}$ ($M, M'=Mn, Cr, Tc, Mo, Re, W$) by TD-DFT techniques

Espectroscòpia electrònica de compostos $MM'(CO)_{10}$ ($M, M'=Mn, Cr, Tc, Mo, Re, W$) mitjançant tècniques TD-DFT

Recibido: 6 de junio de 2015; revisado: 29 de septiembre de 2015; aceptado: 24 de noviembre de 2015

RESUMEN

El espectro electrónico de diez decacarbonilos dinucleares $MM'(CO)_{10}$ se ha calculado utilizando métodos TD-DFT. Cada geometría se ha optimizado mediante el funcional B3LYP. Se ha calculado la energía de algunas bandas conocidas de $Mn_2(CO)_{10}$ y otros compuestos como test. Los valores calculados para las energías y intensidades de oscilador concuerdan con los datos experimentales y de la bibliografía, y muestran muy poca dependencia respecto a la base. Después, los cálculos se han extendido hasta llegar a 150 estados para todos los compuestos. Las transiciones más intensas se han resumido y asignado.

Palabras clave: Espectroscopía electrónica; TD-DFT; B3LYP; $Mn_2(CO)_{10}$.

SUMMARY

The electronic spectra of ten binuclear decacarbonyls $MM'(CO)_{10}$ has been calculated using TD-DFT method. The geometry has been optimized using the B3LYP functional. The energy of some well known bands is calculated for $Mn_2(CO)_{10}$ and other compounds as a test. The calculated values for the energy and the oscillator strength are in good fitting with experimental and reference data, and they show very small dependence on the basis. Then,

the same calculation has been carried out for all the compounds up to 150 states. The strongest calculated transitions are summarized and assigned.

Key words: Electronic spectroscopy; TD-DFT; B3LYP; $Mn_2(CO)_{10}$.

RESUM

L'espectre electrònic de deu decacarbonils dinuclears $MM'(CO)_{10}$ s'ha calculat emprant mètodes TD-DFT. Cada geometria s'ha optimitzat amb el funcional B3LYP. S'ha calculat l'energia d'algunes bandes conegudes del $Mn_2(CO)_{10}$ i altres compostos com a prova. Els valors calculats per les energies i intensitats d'oscil·lador concorden amb les dades experimentals i de la bibliografia, i mostren molt poca dependència de la base. Després, els càlculs s'han extès fins a arribar als 150 estats per a cada compost. Les transicions més intenses s'han resumit i assignat.

Paraules clau: Espectroscòpia electrònica; TD-DFT; B3LYP; $Mn_2(CO)_{10}$.

*perevilarrubias@yahoo.es

INTRODUCCIÓN

Los compuestos dinucleares del tipo del $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ son conocidos desde hace varios años. Su estructura química, sus propiedades fotoquímicas y su reactividad han sido extensamente estudiadas. (1,2) Su irradiación produce la ruptura homolítica del enlace M-M. La mayoría de compuestos de este tipo presentan bandas de absorción muy características en el ultravioleta.

Si bien existen estudios teóricos sobre algunos carbonilos de este tipo (3-5), no se encuentra, hasta la fecha, ningún estudio teórico sistemático sobre todos estos compuestos y su espectroscopia electrónica.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT en inglés) se ha convertido, en los últimos años, en una poderosa técnica computacional para el estudio de todo tipo de moléculas. (6,7). A grandes rasgos, se basa en una formulación de la mecánica cuántica que no se basa en la función de onda sino en la densidad electrónica, y que permite calcular propiedades moleculares con mucha exactitud.

Basándose en la teoría DFT, se desarrolló el método DFT dependiente del tiempo (TD-DFT en inglés), (8,9) que ha tenido un gran éxito en la predicción de la energía de las transiciones electrónicas en moléculas. TD-DFT se basa en las ecuaciones de DFT pero dependiendo del tiempo, y que contienen una perturbación que corresponde a la radiación que permite pasar a estados excitados. Actualmente, este método permite obtener resultados bastante ajustados a los datos experimentales (10-12) con una relativa economía de cálculo.

Existen otras técnicas bastante precisas pero también más complejas en su utilización, como MR-CI (13) o CASPT2 (14) basadas en la interacción de configuraciones, o EOM-CCSD (15), bastante costoso computacionalmente. También hay otras técnicas más sencillas, como CIS (16) pero menos precisas.

El objetivo del presente estudio ha sido calcular computacionalmente la energía de las principales bandas de absorción en el ultravioleta para una decena de compuestos dinucleares de este tipo. En cada caso se han asignado las bandas más intensas con las transiciones electrónicas correspondientes. También se han comparado con los escasos datos experimentales encontrados. Finalmente, se han comparado las diferentes bandas entre sí en función de los dos metales de transición, para esclarecer computacionalmente el origen de las diferencias existentes. De esta forma se ha obtenido una estimación de las bandas del espectro ultravioleta de estos compuestos, muchas de las cuales no se encuentran en la bibliografía, así como una mejor comprensión de las transiciones electrónicas, que hasta el momento eran bastante dudosas en algunos compuestos como se comentará más adelante.

El único compuesto de este tipo del que se conoce algún estudio mediante técnicas computacionales actuales ha sido $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mediante TD-DFT (11) o bien CASPT2 (17). En los dos casos se obtienen errores cercanos al 2% o menores, lo que indica que TD-DFT puede ser una técnica perfectamente aplicable al cálculo de las transiciones electrónicas en carbonilos metálicos.

METODOLOGÍA

Los compuestos estudiados, cuando son homonucleares pertenecen al grupo de simetría C_{4d} (1), mientras que si

son heteronucleares tienen simetría C_{4v} . Para poder compararlos todos entre sí, se ha adoptado en todos los casos la simetría C_{4v} . Se ha efectuado la optimización verificando que se cumpla la simetría C_{4v} y C_{4d} simultáneamente para las molecular homonucleares. Es decir que C_{4v} es, para las homonucleares, un caso particular de simetría C_{4d} . En estas condiciones, tal y como se ha comprobado, las distancias de enlace no varían utilizando un grupo u otro, ni tampoco su energía, pero permite comparar los orbitales de las molecular homonucleares con las heteronucleares.

El funcional seleccionado ha sido el B3LYP. Es, con mucha diferencia, uno de los más utilizados en este tipo de cálculos, no solamente en química orgánica sino también en química inorgánica. (18,19)

Como base para los metales de transición se ha utilizado SBKJC (20). Consta de un pseudopotencial casi-relativista, con una base triple zeta que, aunque tiene un tamaño moderado, se utiliza a menudo para cálculos con metales de transición y métodos de alto nivel (21,22) dando resultados generalmente bastante buenos. Para los carbonilos se ha utilizado la base 6-31G (23).

Durante las primeras pruebas, se comprobó el efecto de ampliar estas bases con alguna función de polarización f para los metales, y d para los carbonilos, así como funciones s y p difusas. Los resultados no mejoraron significativamente, mientras que el tiempo de cálculo aumentó exponencialmente. Se decidió mantener la base original de SBKJC y 6-31G, ya que se pretendió estudiar una porción bastante ancha del espectro ultravioleta con centenares de transiciones electrónicas (aunque muchas de ellas estén prohibidas o sean poco importantes), con el tiempo de cálculo que ello implica.

En cada compuesto se optimizó la geometría molecular. Después, mediante TD-DFT se estudiaron sus transiciones electrónicas (permitidas por la conservación del spin) hasta unos 150 estados electrónicos excitados. Las bandas más conocidas (11) de las cuales se dispone de datos, se utilizan como test para verificar la precisión del método utilizado. En cada compuesto se hallan 85 orbitales moleculares ocupados, de los cuales 72 pertenecen al "core" electrónico.

El pseudopotencial SBKJC permite simular los efectos relativistas escalares. El acoplamiento espín-órbita (SO) puede tener bastante importancia en cálculos que impliquen metales de la tercera serie de transición como Re o W. No obstante, todos los compuestos estudiados son singuletes. Por lo tanto, el acoplamiento SO no debería influir excesivamente, y las transiciones singulete-triplete deben ser extremadamente débiles. De hecho, en estudios de la espectroscopia electrónica de compuestos como $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ (también un singulete) se demostró que el hecho de considerar el acoplamiento SO en el cálculo daba una variación de tan solo un 3% en los resultados (24). Este es un grado de precisión similar al del presente estudio. También en compuestos de W se observó el mismo efecto. Actualmente, incorporar el acoplamiento SO en los cálculos TD-DFT no es muy habitual y el software utilizado no permite esta opción, por lo que dicho acoplamiento no se ha tenido en cuenta.

Todos los cálculos se han efectuado con el paquete Firefly 7.1, (25) basado parcialmente en GAMESS US (26), distribuido gratuitamente y adaptado para su uso en PC.

RESULTADOS

Geometría y estructura electrónica.

Primeramente, se optimizó la geometría de cada uno de los compuestos a estudiar. En todos los casos se obtienen longitudes de enlace próximas a los datos experimentales disponibles

(27-29) con errores no superiores al 3%. Como era de esperar, la distancia metal-metal en los compuestos heteronucleares M-M' es un promedio de las distancias metal-metal M-M y M'-M'.

Tabla 1: Algunos datos relevantes de la optimización de la geometría para los compuestos estudiados. Los subíndices "ec" y "ax" significan ecuatorial y axial. Entre paréntesis se han indicado algunos datos experimentales. Las unidades son Angstroms. Los datos experimentales proceden de (27-29)

Compuesto	d(M-M')	d(M-C) _{ec}	d(M-C) _{ax}	d(C-O)
Cr ₂ (CO) ₁₀ ²⁻	3.163	1.891	1.821	1.169 – 1.181
MnCr(CO) ₁₀ ⁻	3.096	1.852 ; 1.909	1.794 ; 1.843	1.158 – 1.160
Mn ₂ (CO) ₁₀	3.006 (2.92)	1.870 (1.83)	1.820 (1.79)	1.150
MnMo(CO) ₁₀ ⁻	3.162	1.850 ; 2.061	1.795 ; 1.972	1.158 – 1.168
MnW(CO) ₁₀ ⁻	3.135	1.850 ; 2.054	1.795 ; 1.968	1.158 – 1.172
MnRe(CO) ₁₀	3.068	1.866 ; 2.015	1.820 ; 1.946	1.150 – 1.152
Tc ₂ (CO) ₁₀	3.133 (3.04)	2.013 (2.00)	1.953 (1.90)	1.150 – 1.153
Re ₂ (CO) ₁₀	3.149 (3.04)	2.013 (2.01)	1.951 (1.90)	1.151 – 1.156 (1.16)
Mo ₂ (CO) ₁₀ ²⁻	3.329	2.053	1.964	1.167 – 1.180
W ₂ (CO) ₁₀ ²⁻	3.313	2.047	1.962	1.169 – 1.184

La parte más importante de la estructura electrónica, encontrada en todos los compuestos una vez optimizada su geometría es:

(8b₁)²(8b₂)²(19e)⁴(20e)⁴(27a₁)²(28a₁)(9b₁)(9b₂)(21e)(22e)(23e)(24e)(29a₁)(30a₁)(3a₂)(4a₂)(31a₁)(25e)(26e)(10b₁)(10b₂)(27e)(32a₁). En este caso, 8b₁ y 8b₂ son mayormente d_{x²-y²} y d_{xy} no interaccionantes. 9b₁, 9b₂, 10b₁ y 10b₂ son combinaciones enlazantes de d_{x²-y²} y d_{xy} con p_x y p_y de los CO. Los orbitales 19e son serían del tipo dπ_{xz}, dπ_{yz}, los 20e equivalen a dπ_{xz}^{*}, dπ_{yz}^{*}, y desde 21e hasta 27e son combinaciones de d_{xz} y d_{yz} de los metales con s, p_x, p_y and p_z de los carbonilos. 27a₁ y 28a₁ son σ₂₂^{*}, σ₂₂^{*}, los cuales son el HOMO y el LUMO respectivamente. Estos dos orbitales serían el principal orbital enlazante y el principal orbital antienlazante entre los dos átomos metálicos, por lo que una transición electrónica σ₂₂ → σ₂₂^{*} inducida por la luz debilitaría notablemente el enlace entre los dos átomos metálicos. 29a₁, 30a₁, 31a₁ y 32a₁ son combinaciones de s, p_z y d_{z²} de los metales y los CO. Más allá del LUMO hay pequeñas variaciones en el orden de los orbitales, pero el esquema sigue siendo válido para todos los compuestos de la serie estudiada.

Según la bibliografía (11,30), hay dos bandas de menor energía para Mn₂(CO)₁₀: dπ* → σ* (débil) y σ → σ* (intensa). Según Van Gisbergen *et al.* (11) estas se identifican para el Mn₂(CO)₁₀ como Banda I y banda II. Frecuentemente la banda I aparece como un hombro sobre la banda II. A mayores energías aparecen conjuntos de bandas, conocidas como Banda IIIA para transiciones tipo σ → π* y como

banda IIIB para transiciones tipo dπ* → π* (11,30). Todos los compuestos estudiados presentan bandas similares, como se verá en las tablas 2 a 5. En ocasiones no se han encontrado datos experimentales sobre la energía de las bandas III A o IIIB o su interpretación.

La banda IV para el Mn₂(CO)₁₀ es una transición muy intensa y energética cerca de 6.09 eV, pero su asignación es dudosa (11). No se han hallado datos experimentales sobre esta banda en los otros deca carbonilos estudiados. *Transiciones electrónicas calculadas.*

Una vez realizados los cálculos de las transiciones electrónicas, no resulta difícil reconocer en cada compuesto las bandas I y II al determinar cuales son los orbitales moleculares involucrados en cada transición. Aunque los resultados para cada banda quedan en una estrecha franja, los resultados concuerdan muy bien con los datos experimentales disponibles. El error relativo típico está cerca del 2.5%. Para el caso de Mn₂(CO)₁₀, que es el mejor conocido, los valores calculados para las intensidades de oscilador (0.00061 y 0.55337 para banda I y banda II) concuerdan cualitativamente con los obtenidos por Van Gisbergen *et al.* (11) (0.006 y 0.384), indicando que se trata de una banda débil en el primer caso y fuerte en el segundo. Para la banda II, en todos los compuestos se obtienen valores para la intensidad de oscilador de la banda II entre 0.196 y 0.544. Por tanto, son valores correspondientes a una banda intensa, que es la más típica de estos compuestos, y corresponde a la transición σ → σ* HOMO-LUMO, siendo la principal responsable de los procesos de fotodisociación de estos compuestos.

Después de las bandas I y II, se hallan más bandas, pertenecientes al conjunto conocido como banda III (11). No se encuentran muchos datos sobre estas bandas en la bibliografía, y en algunos casos su asignación es dudosa (30)

La banda IIIA es una transición débil del tipo σ → π* y aparece en los resultados para todos los compuestos estudiados. Pero en el presente estudio se ha encontrado que los orbitales involucrados no son los mismos para cada compuesto. En los compuestos homonucleares, la transición será generalmente 27a₁ → 22e, y lo mismo para MnCr(CO)₁₀⁻. Pero para los compuestos heteronucleares, donde el Mn está enlazado a un metal de la 2ª o 3ª serie de transición, existen varias bandas tipo σ → π* como 27a₁ → 21e y 27a₁ → 22e para MnMo(CO)₁₀⁻ y MnW(CO)₁₀⁻. Para MnRe(CO)₁₀ se hallan hasta tres bandas de este tipo: 27a₁ → 21e, 27a₁ → 22e y 27a₁ → 23e.

Los valores calculados para la energía de la banda IIIA son muy dispersos, y en muchos casos aparecen con energías menores que las bandas I y II o muy cercanas a estas, pudiendo quedar ocultas por la banda II, mucho más intensa, lo que explicaría por qué en los espectros obtenidos experimentalmente la banda IIIA no siempre se encuentra. (30)

El conjunto conocido como banda IIIB es más intenso que la banda IIIA. Se trata de una banda dπ* → π*. En todos los compuestos estudiados la transición se produce en los orbitales moleculares 20e → 22e. En compuestos homonucleares hay una única transición, con una intensidad de oscilador de 0.04 a 0.16 excepto para W₂(CO)₁₀²⁻ para el cual la intensidad del oscilador es más pequeña. Como en el caso de la banda IIIA, la banda IIIB se desdobra en varias transiciones en los compuestos heteronucleares. Por ejemplo, para MnCr esta banda es una mezcla de 20e → 21e y 20e → 22e. Para MnMo(CO)₁₀⁻, MnW(CO)₁₀⁻ y MnRe(CO)₁₀, aparecen dos bandas: 20e → 21e y 20e → 22e. La diferencia de energía

entre la dos transiciones pertenecientes a la banda IIIB puede estar cerca de 0.5 eV.

Los cálculos se han extendido hasta llegar a 150 estados excitados distintos, con el objetivo de llegar hasta la banda IV, al menos para el $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ de la que se dispone de algunos datos. Van Gisbergen et al. (11) calcularon la energía de dicha banda IV para el $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ obteniendo unos resultados entre 6.25 y 6.75 eV, con una intensidad de oscilador entre 0.4 y 1.20 dependiendo del método usado. Es, por tanto, una banda muy intensa. Existen varias transiciones localizadas en esta franja de energía cuyo valor medio obtenido experimentalmente sería 6.09 eV.

En el presente estudio, para el $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}^-$, no se ha encontrado ninguna banda intensa a partir de la banda IIIB hasta llegar a 6.452 eV, con una intensidad de oscilador de 0.41. Ésta es una transición entre los orbitales moleculares 20e y 25e y muy probablemente se trate de la banda IV al ser la única banda intensa en toda esta gama de energías. Aunque estos estados excitados pueden tener un cierto carácter de estado de Rydberg cosa que dificulta los cálculos, el resultado obtenido queda muy próximo al valor experimental de 6.09 eV lo que parece confirmar la precisión del método usado.

Así como las bandas I, II, IIIA y IIIB se han podido reconocer en todos los compuestos estudiados al conocer el tipo de orbitales involucrados, la banda IV no se ha encontrado en todos los casos. Eso es debido a que en todos los compuestos se encuentra una o más bandas muy intensas a partir de la Banda IIIB que son mezclas de varias transiciones. Por ejemplo, de los orbitales 19e y 20e hacia los orbitales 23e, 24e, 25e o 26e. Todas estas transiciones tienen valores de intensidad de oscilador similar o superior a la de la banda II (0.2 a 0.5). Como además no se encuentran datos experimentales para estas bandas, no es posible contrastar los valores obtenidos y deben considerarse como una estimación, excepto para $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ como se ha explicado anteriormente.

Comparando estas bandas intensas, se encuentra que todas tienen simetría 1A_1 y las más frecuentes son {27a₁ → 32a₁}, {19e → 24e}, {19e → 25e}, {20e → 23e}, {20e → 24e}, {20e → 25e}, {8b₁ → 9b₁} y {8b₁ → 10b₁}. Los datos se muestran en las tablas 2, 3, 4 y 5. En cada casilla se da la energía de la transición en eV y la intensidad del oscilador. Los valores que aparecen entre paréntesis (cuando los hay) son datos experimentales (30). La última columna sintetiza brevemente los orbitales implicados en la transición electrónica. Para cada compuesto se muestran las bandas I, II, IIIA y IIIB que sirven como referencia. Para niveles de energía más elevados, se muestran tan solo las bandas más intensas.

Tabla 2. Valores calculados para algunas transiciones electrónicas para $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$, $\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$ y $\text{W}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$.

	$\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$	$\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$	$\text{W}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$	OM más implicados
1E (B IIIA)	3.248 0.00034	2.739 <0.00001	2.843 0.00009	27a ₁ → 22e
1E (B II)	3.003 0.06316 (2.976)	3.140 0.00432	3.023 0.00478	20e → 28a ₁
1A_1			3.291 0.04806	20e → 21e
1A_1 (B II)	3.520 0.40015	3.309 0.24964	3.503 0.37013	27a ₁ → 28a ₁
1A_1 (B IIIB)	3.855 0.08455	3.510 0.21809	3.292 0.01392	20e → 22e
1A_1		4.025 0.02513	4.023 0.04016	19e → 21e, 22e
1A_1	4.890 0.06491	4.551 0.03394	4.560 0.05942	8b ₁ , 8b ₂ → 9b ₁ , 9b ₂
1A_1	5.479 0.13283	4.915 0.20622	5.005 0.33779	20e → 23e

1E			5.281 0.05414	19e → 32a ₁
1E			5.741 0.08146	27a ₁ → 27e
1A_1		5.664 0.03593 5.844 0.05289		8b ₁ → 10b ₁
1E		5.935 0.05203	6.370 0.08211	8b ₁ , 8b ₂ → 25e
1A_1	5.857 0.17955			19e → 26e

Tabla 3. Valores calculados para algunas transiciones electrónicas para $\text{MnCr}(\text{CO})_{10}^-$, $\text{MnMo}(\text{CO})_{10}^-$ y $\text{MnW}(\text{CO})_{10}^-$.

	$\text{MnCr}(\text{CO})_{10}^-$	$\text{MnMo}(\text{CO})_{10}^-$	$\text{MnW}(\text{CO})_{10}^-$	OM más implicados
1E (B I)	2.972 0.00354 (3.013)	3.199 0.00304 (3.335)	3.174 0'00279 (3.298)	20e → 28a ₁
1A_1 (B II)	3.658 0.28320 (3.633)	3.626 0.18581 (3.769)	3.663 0.21413 (3.806)	27a ₁ → 28a ₁ 20e → 21e
1E (B IIIA)	3.804 0.00191	4.101 0.00330	3.614 0.00024	27a ₁ → 22e
1A_1 (B III B)	4.085 0.09166	4.123 0.04608	4.066 0.06920	20e → 21e, 22e
1A_1	4.790 0.07868	4.986 0.02930 5.094 0.02310	4.685 0.04182 5.070 0.08759	8b ₂ → 9b ₂ 19e → 21e 20e → 23e, 24e
1A_1		5.219 0.10849	5.258 0.18943	8b ₁ → 9b ₁ 19e → 23e
1A_1	5.392 0.05207	5.470 0.03079	6.136 0.04533	27a ₁ → 30a ₁ , 31a ₁
1E	6.297 0.21731			8b ₁ → 22e 27a ₁ → 26e
1E			6.174 0.05984 6.234 0.05947	20e → 30a ₁ , 31a ₁ 20e → 11b ₂ , 32a ₁
1A_1		6.098 0.07498	6.596 0.22748	27a ₁ → 32a ₁ 19e → 10b ₂ , 11b ₂
1A_1	6.550 0.12557	6.267 0.14043	6.414 0.04103 6.727 0.05984	19e → 25e 20e → 25e, 27e

Tabla 4. Valores calculados para algunas transiciones electrónicas para $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ y $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}^-$.

	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{MnRe}(\text{CO})_{10}^-$	OM más implicados
1E (B I)	3.373 0.00061 (3.310)	3.536 0.00178	20e → 28a ₁
1A_1 (B II)	3.867 0.55337 (3.690)	3.871 0.40427 (3.961)	27a ₁ → 28a ₁ 20e → 21e
1E (B IIIA)	3.818 0.00378 (4.091)	3.852 0.00005	27a ₁ → 22e
1A_1		4.297 0.06447 (4.463)	20e → 21e
1A_1 (B III B)	4.725 0.06773 (4.660)	4.701 0.00891	20e → 22e
1A_1	5.890 0.07013	5.972 0.01920	8b ₂ → 9b ₁ , 10b ₁
1A_1		6.171 0.11069	19e → 24e
1A_1 (B IV)	6.452 0.40926 (6.090)	6.527 0.27896	20e → 25e
1A_1		6.687 0.09665	20e → 26e

Tabla 5. Valores calculados para algunas transiciones electrónicas para $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ y $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}^-$.

	$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}^-$	OM más implicados
1E (B IIIA)	3.432 0.00035	3.534 0.00004	27a ₁ → 22e
1A_1 (B II)	3.979 0.45035 (4.017)	4.035 0.34736 (4.017)	27a ₁ → 28a ₁
1E (B I)	4.065 0.00519	4.007 0.00706	20e → 28a ₁
1A_1 (B IIIB)	4.462 0.06318 (4.401)	4.344 0.14514 (4.463)	20e → 22e
1A_1	6.066 0.34176	5.791 0.10224 6.676 0.11861	20e → 23e 8b ₁ , 8b ₂ → 10b ₁ , 10b ₂ 27a ₁ → 30a ₁
1A_1	6.227 0.06880	6.426 0.18897	19e → 24e 27a ₁ → 31a ₁
1E		6.741 0.05302	8b ₁ , 8b ₂ → 24e, 25e
1E	7.113 0.86559	7.266 0.66334	Muchos

Algunas tendencias encontradas.

Todos los compuestos estudiados contienen 2 metales d^7 , y muchos son isoelectrónicos entre sí. Aún así, hay diferencias importantes entre ellas como por ejemplo la carga eléctrica, la presencia o no de momento dipolar, la masa molecular, la pertenencia a la primera, segunda o tercera serie de transición o la longitud de enlace M-M'. Revisando los diferentes valores obtenidos para una determinada banda para todos los compuestos se ha comprobado que, de todas estas variables, la que más influye en los resultados es el hecho que los metales pertenezcan al grupo 6 o 7 de la tabla periódica, y por tanto, deban tener una carga eléctrica determinada para tener 18 electrones en la última capa de cada metal.

Por ejemplo: Los compuestos con valores de energía más altos para la banda II no tienen carga neta. Estos son $MnRe(CO)_{10}$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Tc_2(CO)_{10}$ y $Re_2(CO)_{10}$, con valores próximos entre sí de 3.867 a 4.035 eV para la banda II, sin que parezcan importar mucho otros factores muy variados como distancias de enlace M-M', ser homonucleares o heteronucleares, ser de la 1ª, 2ª o 3ª serie de transición, etc. Después vendrían los compuestos $MnCr(CO)_{10}^-$, $MnMo(CO)_{10}^-$ y $MnW(CO)_{10}^-$ todos ellos con carga neta -1. Finalmente, estarían $(Cr_2(CO)_{10})^{2-}$, $Mo_2(CO)_{10}^{2-}$ y $W_2(CO)_{10}^{2-}$ con carga neta -2, y los valores de energía más bajos: 3.309 a 3.520 eV. Así pues, por lo tanto, no aparece una correlación entre la energía para la banda II y otros hechos como la distancia de enlace M-M' o el hecho de ser homo o heteronuclear o pertenecer a la 1ª, 2ª o 3ª serie de transición, etc.

Las mismas consideraciones se pueden hacer para las bandas más intensas y que estén presentes en todos los compuestos. Por ejemplo, para la banda IIIB, o otras como $\{8b_1 \rightarrow 9b_1\}$ se ven tendencias similares. Algunas bandas, sin embargo, no siguen la misma tendencia, o bien no se encuentran en todos los compuestos estudiados.

Tabla 6. Márgenes de energía para varias bandas según la carga eléctrica de cada compuesto.

Carga	Banda II	Banda III B	$8b_1 \rightarrow 9b_1$
0	3.87 – 4.03	4.34 – 4.72	5.51 – 5.97
-1	3.63 – 3.66	4.07 – 4.12	4.79 – 5.26
-2	3.31 – 3.52	3.29 – 3.85	4.55 – 4.89

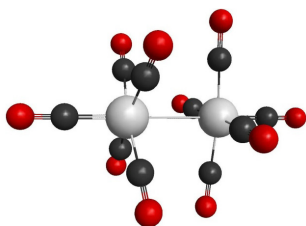


Imagen 1: Estructura de $Mn_2(CO)_{10}$

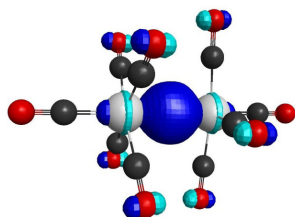


Imagen 2: Orbital 27a1 (HOMO). Contiene dos orbitales atómicos d_{z^2} que se solapan fuertemente entre los dos átomos metálicos formando un enlace σ_{z^2} . Se aprecia una cierta contribución de orbitales atómicos tipo p en los átomos de O.

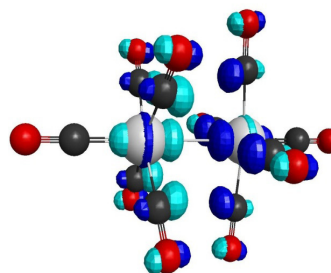


Imagen 3: Orbital 28a, (LUMO). Contiene dos orbitales atómicos d_{z^2} formando un orbital molecular anti-enlazante $\sigma_{z^2}^*$, ya que no hay solapamiento entre ellos al estar en contrafase. Se aprecia una cierta contribución de orbitales atómicos tipo p en los carbonilos.

CONCLUSIONES

Los espectros electrónicos de diez decacarbonilos dinucleares d^7-d^7 del tipo $MM'(CO)_{10}$ se han calculado mediante técnicas de química computacional como TD-DFT. El cálculo se ha extendido hasta 150 estados excitados (aunque muchas de las transiciones estén prohibidas por simetría). Las bandas más conocidas I, II, IIIA y IIIB se han podido reconocer y asignar para cada compuesto, y muestran muy buena concordancia con los datos experimentales disponibles. Para $Mn_2(CO)_{10}$ los resultados muestran una precisión similar a la de otros cálculos de referencia obtenidos con TD-DFT o CASPT2.

En los compuestos estudiados se ha hallado que, en muchas bandas, la energía queda dentro de un determinado intervalo según sea la carga neta del compuesto con poca dependencia de otras variables.

Para las transiciones electrónicas de mayores energías, se obtiene un valor razonable para la banda IV de $Mn_2(CO)_{10}$. No se han hallado datos experimentales de estas bandas más energéticas para los demás compuestos, por lo que el autor considera que los datos calculados pueden servir como referencia para otros estudios.

BIBLIOGRAFÍA

1. F. A. Cotton, G. Wilkinson. Advanced Inorganic Chemistry. 4th edition. John Wiley & Sons, Inc. USA (1980).
2. M.S. Wrighton, J.L. Graff, J.C. Luong, C.L. Reichel, J.L. Robbins, in Reactivity of metal-metal bonds. M.H. Chisholm (editor). ACS symposium series nº 155, American Chemical Society, U.S.A. (1981)
3. B. Xu, Q. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III. Binuclear manganese and rhenium carbonyls $M_2(CO)_n$ ($n=10, 9, 8, 7$): Comparison of first row and third row transition metal carbonyl structures.
4. Dalton transactions 18, 2495 (2008).
5. R. G. McKinlay, M. J. Paterson. A Time-Dependent Density Functional Theory study of the structure and Electronic Spectroscopy of the group 7 mixed-metal carbonyls: $MnTc(CO)_{10}$, $MnRe(CO)_{10}$, $TcRe(CO)_{10}$. J. Phys. Chem. A. 116, 9295 (2012).
6. R. Bianchi, G. Gervasio, D. Marabello. Experimental electron density analysis of $Mn_2(CO)_{10}$: Metal-

- metal and metal-ligand bond characterization. *Inorg. Chem.*, 39, 2360 (2000).
7. W. Koch, M. C. Holthausen. *A Chemist's guide to DFT*. 2nd ed. Wiley VCH Verlag, Weinheim. (2001).
 8. P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker (eds.) *DFT. A bridge between chemistry and physics*. VUBPRESS, Brussels (1999).
 9. E. K. U. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, in: R. F. Nalewajski (Ed.), *Density Functional Theory II*, Springer Series in Topics in Current Chemistry, Band 181, Springer, Heidelberg, (1996).
 10. M. E. Casida, in: d. P. Chong (Ed.), *Recent Advances in Density Functional Methods*, Band I, World Scientific, Singapore, 1995.
 11. A. D. Laurent, D. Jacquemin. TD-DFT Benchmarks: A review. *Int. J. Quantum Chem.* 113, 2019 (2013)
 12. S. J. A. Van Gisbergen, J. A. Groeneveld, A. Rosa, J. G. Snijders, E. J. Baerends. Excitation energies for transition metal compounds from time-dependent density functional theory. Application to MnO_4^- , Ni(CO)_4 and $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. *J. Phys. Chem. A* 103, 6835 (1999).
 13. M. Parac, S. Grimme. A TD-DFT study of the lowest excitation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical Physics* 292, 11 (2003).
 14. H. Werner, P. J. Knowles. An internally contracted multiconfigurational reference configuration interaction method. *J. Chem. Phys.* 89, 5803 (1988)
 15. K. Anderson, P. Malmqvist, B. O. Roos. Second order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference. *J. Chem. Phys.* 96, 1218 (1992)
 16. J. F. Stanton, R. J. Bartlett. The equations of motion method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities and excited state properties. *J. Chem. Phys.* 98, 7029 (1993)
 17. J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch. Toward a systematic molecular orbital theory for excited states. *J. Phys. Chem.* 96, 135 (1992)
 18. O. Kühn, M.R.D. Hachey, M.M. Roehmer, C. Daniel. *Chem. Phys. Lett.* 322, 199 (2000)
 19. a) A. D. Becke, Density-functional exchange energy approximation with correct asymptotic behavior. *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993). (b) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
 20. P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg. Transition-metal systems in biochemistry studied by high-accuracy quantum chemistry methods. *Chem. Rev.* 100, 421 (2000).
 21. W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien. *Can. J. Chem.* 70, 612 (1992).
 22. S. Koseki, T. Hisashima, T. Asada, A. Toyota, N. Matsunaga. Tetrahydrides of third-row transition elements: Spin-orbit coupling effects on the stability of rhenium tetrahydride. *J. Chem. Phys.* 133, 1 (2010)
 23. J. M. Smith, A. R. Sadique, T. R. Cundari, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, J. Vela, P. L. Holland. Studies of low-coordinate iron dinitrogen complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 756 (2006).
 24. T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.V.R. Schleyer. *J. Comp. Chem.* 4, 294 (1983).
 25. L. Gagliardi, B.O. Roos. The electronic spectrum of $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$. A theoretical study. *Inorg. Chem.* 42, 1599 (2003).
 26. Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1 G
 27. www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
 28. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comput. Chem.* 14, 1347 (1993).
 29. K. Missner; D.V. Korol'kov. Electronic structure of the binuclear carbonyls Mn_2 , Tc_2 , Re_2 . *J. Structural Chem.* 13, 639 (1972).
 30. N.I. Gapotchenko, N.V. Alekseev, N.E. Kolobova, K.N. Anisimov, I.A. Ronova, A.A. Johansson. Molecular structure of dirhenium decacarbonyl. *J. Organometallic Chem.* 35, 319 (1972).
 31. M. Churchill, K. Amoh, H. Wasserman. Redetermination of the crystalline structure of dimanganese decacarbonyl and determination of the crystalline structure of dirhenium decacarbonyl. Revised values for the Mn-Mn and Re-Re bond lengths in dimanganese decacarbonyl and dirhenium decacarbonyls. *Inorg. Chem.* 20, 1609 (1981).
 32. A.B.P. Lever *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier. Amsterdam, (1984).